

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239578
(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl. C09D 7/12
B41M 5/00
C09D129/04

(21)Application number : 11-043674 (71)Applicant : ASahi GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 22.02.1999 (72)Inventor : NAKAO TAKUYA
YOKOTA NOBUYUKI

(54) ALUMINA SOL COATING LIQUID, RECORDING SHEET AND PRODUCTION OF
RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a porous layer with a good ink absorptivity without causing microcracks at the time of coating and drying even on a substrate having low heat resistance stably with time.

SOLUTION: A substrate is coated with an alumina sol coating liquid containing alumina hydrate and a polyvinyl alcohol having $\leq 89\%$ degree of saponification and further boric acid and/or a boric salt in the total amount of 0.1-50 wt.% based on the polyvinyl alcohol and expressed in terms of H_3BO_3 and the coated liquid is then dried at $\leq 120^\circ C$ temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
 C 0 9 D 7/12
 B 4 1 M 5/00
 C 0 9 D 129/04

F I テーコード (参考)
 C 0 9 D 7/12 Z 2 H 0 8 6
 B 4 1 M 5/00 B 4 J 0 3 8
 C 0 9 D 129/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-43674
 (22) 出願日 平成11年2月22日 (1999.2.22)

(71) 出願人 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72) 発明者 中尾 卓也
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 横田 信行
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社内
 Fターム (参考) 2I086 BA02 BA15 BA19 BA33 BA35
 4I038 CE021 HA216 HA476 PB11
 PC08

(54) 発明の名称 アルミナゾル塗工液、記録シートおよび記録シートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性の低い基材上にも、インク吸収性が良好で塗工乾燥時の微小クラックの発生のない多孔質層を、経時的に安定して形成する。

【解決手段】 アルミナ水和物およびケン化度89%以下のポリビニルアルコールを含み、さらにホウ酸および/またはホウ酸塩を該ポリビニルアルコールに対しH₃BO₃換算で合計0.1~5.0重量%含むアルミナゾル塗工液を基材に塗工後、120℃以下の温度にて乾燥する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ水和物およびケン化度89%以下のポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1～50重量%含有したアルミナゾル塗工液。

【請求項2】 基材上にアルミナ水和物を含有する多孔質層が形成された記録シートであって、該多孔質層中に、ケン化度89%以下のポリビニルアルコールをアルミナ水和物に対して5～50重量%、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1～50重量%含有した記録シート。

【請求項3】 基材が、ポリエチレンまたはポリ塩化ビニルからなるフィルムである請求項2記載の記録シート。

【請求項4】 請求項1記載のアルミナゾル塗工液を、基材に塗工した後、120℃以下の温度にて乾燥する記録シートの製造方法。

【請求項5】 基材が、ポリエチレンまたはポリ塩化ビニルからなるフィルムである請求項4記載の記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミナゾル塗工液、記録シートおよび記録シートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェットプリンタを用いて画像を形成する場合、普通の紙では充分な吸収性や解像度を得ることが困難である。このため、特開平2-276670号公報などのように、基材上にアルミナ水和物を含有する多孔質層を形成した記録シートが提案されている。このアルミナ水和物を含有する多孔質層は、ゾル粒子としてペーマイトを含むアルミナゾルとポリビニルアルコール系のバインダーとからなる塗工液を、基材に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0003】 一方、特開平7-76161号公報には、バインダーとしてポリビニルアルコールを含有したアルミナゾル塗工液において、さらにホウ酸またはホウ酸塩を配合することにより、塗工層の微細クラックの発生を、効果的に抑制できることが記載されている。この特開平7-76161号公報では、ポリビニルアルコールはケン化度が90%以上のものが記載されており、塗工層は140℃で熱処理されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 アルミナゾルとポリビニルアルコール系バインダーを含むアルミナゾル塗工液を用いて、記録シートを作成する場合には、アルミナゾル塗工液が経時的に粘度が上昇する傾向がある。本発明は、粘度が経時的に安定なアルミナゾル塗工液を得ることを目的とする。さらに、アルミナゾル塗工液の乾燥時

の微小クラックの発生を抑制し、かつ高温での乾燥を行わずに吸収性の良好な多孔質層を形成することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルミナ水和物およびケン化度89%以下のポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1～50重量%含有したアルミナゾル塗工液を提供する。

【0006】 アルミナゾル塗工液に用いるポリビニルアルコールは、ケン化度が89%以下であることが必要である。ケン化度が89%を超える場合は、アルミナゾル塗工液の粘度が経時的に上昇しやすいので不適当である。この傾向は、特にホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の含有量が多い場合に、顕著である。ポリビニルアルコールのケン化度は、70%以上が好ましい。ケン化度が70%未満の場合は、この塗工液を基材に塗布して乾燥させて得られる多孔質層の機械的強度や耐水性が不十分になるおそれがあるので好ましくない。また、ポリビニルアルコールの重合度は、500以上が好ましい。

【0007】 アルミナゾル塗工液は、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を、該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1～50重量%含有する必要がある。ここで、ポリビニルアルコールの重量は、固相分に換算して計算する。 H_3BO_3 換算の含有量が0.1重量%に満たない場合は、本発明の効果が充分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、吸収増大などの効果が期待できないので不適当である。逆に、 H_3BO_3 換算の含有量が50重量%を超える場合は、塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工の安定性が悪くなるので不適当である。ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上の含有量が、 H_3BO_3 換算で合計0.5～20重量%である場合は、さらに好ましい。

【0008】 また、本発明は、基材上にアルミナ水和物を含有する多孔質層が形成された記録シートであって、該多孔質層中に、ケン化度89%以下のポリビニルアルコールをアルミナ水和物に対して5～50重量%、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1～50重量%含有した記録シートを提供する。

【0009】 また、本発明は、上記のアルミナゾル塗工液を、基材に塗工した後、120℃以下の温度にて乾燥する記録シートの製造方法を提供する。

【0010】 特開平7-76161号公報に記載されるようなケン化度の高いポリビニルアルコールの場合、120℃を超える温度で乾燥した場合は、良好な吸収性を示すが、乾燥温度が120℃以下の場合は吸収性の良好

な記録シートを得ることが困難である。このため基材としてポリエチレンテレフタレートを用いる場合は、吸収性の良好な記録シートを容易に得ることができるが、ポリエチレンテレフタレートに比べて耐熱性の低い基材を用いる場合には、乾燥には長時間必要となるなど、製造条件に制約があった。これに対して、本発明のアルミナゾル塗工液を用いた場合には、120℃以下の温度において乾燥した場合においても、短時間で、吸収性の良好な記録シートを得ることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】アルミナ水和物は、基材の表面に塗布して多孔質層を形成したとき、インク中の溶媒などを効果的に吸収できるものであれば、特に限定されない。アルミナ水和物として、ペーマイト ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$, $n=1 \sim 1.5$) が特に好ましく使用できる。本発明において、アルミナゾル塗工液は、上記アルミナ水和物からなるコロイド粒子が溶媒中に分散したゾル状態をとる。

【0012】本発明のアルミナゾル塗工液を、基材上に塗布して得られるアルミナ水和物層は、記録シートのインク受容層として好適である。その細孔構造が実質的に半径1～15nmの細孔からなり、細孔容積0.3～1.0cm³/gである場合は、充分な吸収性を有し、かつ、アルミナ水和物層も透明性があるのが好ましい。このとき、基材が透明であれば、得られる記録シートも透明となる。基材が不透明である場合には、基材の質感を損なわず、かつ、高品質の画像を形成できる。

【0013】アルミナゾル塗工液中のアルミナ水和物の含有量は、10～30重量%が好ましい。溶媒としては、水が好ましく使用される。

【0014】アルミナゾル塗工液中のケン化度89%以下のポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ水和物に対して該ポリビニルアルコールが5～50重量%になるようにするのが好ましい。該ポリビニルアルコールの使用量が5重量%に満たない場合は、アルミナ水和物を含む多孔質層の機械的強度が不十分となるおそれがあるので好ましくない。逆に該ポリビニルアルコールの使用量が50重量%を超える場合は、アルミナ水和物を含む多孔質層のインク吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。

【0015】ホウ酸としては、オルトホウ酸 (H_3BO_3) だけでなくメタホウ酸、次ホウ酸なども使用できる。ホウ酸塩は、前記のホウ酸の可溶性塩が好ましく使用できる。ホウ酸塩として具体的には、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 、 KBO_2 、 $NH_4HB_4O_7 \cdot 3H_2O$ 、 NH_4BO_2 などが挙げられる。

【0016】本発明において、基材としては種々のものを使用できる。例えば、樹脂フィルムまたは紙を好適に使用できる。樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテ

フタレートなどのポリエーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ETFEなどのフッ素系樹脂などを好適に使用できる。

【0017】120℃以下の温度にて乾燥する場合は、比較的耐熱性の低い材料を使用できる。具体的には、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどを使用するのが好ましい。さらには、紙にポリエチレンなどのフィルムを積層した基材も使用できる。ポリエチレンテレフタレートのような基材であっても、厚さが薄い場合には120℃を超える温度で乾燥する場合には、変形などを生ずる可能性があるが、120℃以下の温度にて乾燥することにより、このような薄い基材にもアルミナ水和物を含む多孔質層を形成できる。

【0018】アルミナゾル塗工液の塗布方法は、ダイコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布するのが好ましい。塗工層の厚さは、各ブリックなどの仕様、記録に用いられるインクやその溶剤の種類、インク量などによって適宜選択できる。

【0019】

【実施例】【例1】ゾル粒子としてペーマイトを含むアルミナゾル (固形分21.5重量%) 100gに、 H_3BO_3 の5重量%水溶液8.6gを添加して、40℃に加熱した後、ポリビニルアルコール (ケン化度88%、重合度2400、クラレ社製、商品名PVA-224) の10重量%水溶液を21.5g混合して、固形分18重量%のアルミナゾル塗工液を調製した。

【0020】このアルミナゾル塗工液を、透明なポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ100μm) からなる基材上に、乾燥後の塗工量が28g/m²になるようにバーコーターにより塗工し、80℃のオーブン中で10分間乾燥した。この結果、基材上にアルミナ水和物を含む多孔質層が形成された記録シートを得た。

【0021】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、微小なクラックは認められなかった。また、このアルミナゾル塗工液を室温で放置した場合、1時間後もゲル化せず流動状態を保持していた。

【0022】この記録シートに、インクジェットプリンタ (キヤノン社製、商品名BJ420) で印刷し、記録特性を評価した。混色160%のベタ塗り部分のビーディングの程度を目視で判定したところ、ビーディングの発生は認められなかった。ビーディングは、インクジェットプリンタで記録した際に、記録シート表面のインクの吸収速度が遅い場合に発生する欠陥である。

【0023】【例2】 H_3BO_3 の5重量%水溶液の添加量を4.3gにした以外は、例1と同様にしてアルミナゾル塗工液を調製した。このアルミナゾル塗工液を用いて、例1と同様にして記録シートを得た。

【0024】記録シートの塗工面を目視で観察したとこ

ろ、微小なクラックは認められなかった。例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生は認められなかった。また、このアルミナゾル塗工液を室温で放置した場合、1時間後もゲル化せず流動状態を保持していた。

【0025】【例3（比較例）】 H_3BO_3 の5重量%水溶液の添加しなかったこと以外は、例1と同様にアルミナゾル塗工液を調製した。このアルミナゾル塗工液を用いて、例1と同様に記録シートを得た。

【0026】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、A4判のシート当たり20個以上の微小なクラックが認められた。例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生が認められた。また、このアルミナゾル塗工液を室温で放置した場合、1時間後もゲル化せず流動状態を保持していた。

【0027】【例4（比較例）】例1で用いたのと同じアルミナゾル（固形分21.5重量%）100gに、 H_3BO_3 の5重量%水溶液4.3gを添加して40℃に加温した後、ポリビニルアルコール（ケン化度97%、重合度2600、クラレ社製、商品名PVA-MA26）の10重量%水溶液を21.5g混合して、固形分18重量%のアルミナゾル塗工液を調製した。このアルミナゾル塗工液を用いて、例1と同様に記録シートを得た。

【0028】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、微小なクラックは認められなかった。例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生が認められた。また、このアルミナゾル塗工液を室温で放置した場合、1時間後にゲル化してしまっ

た。【0029】【例5】例2のアルミナゾル塗工液のポリビニルアルコールの代りに、ケン化度88%、重合度3500のポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名PVA-235）を用いた以外は、例2と同様にアルミナゾル塗工液を調製した。このアルミナゾル塗工液を用いて、例1と同様に記録シートを得た。

【0030】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、微小なクラックは認められなかった。例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生は認められなかった。また、このアルミナゾルを室温で放置した場合、1時間後もゲル化せず流動状態を保持していた。

【0031】【例6】基材として坪量 $157g/m^2$ の上質紙を用い、これに例1のアルミナゾル塗工液を乾燥時の塗工量が $20g/m^2$ になるようにバーコーターを用いて塗工し、80℃のオープン中で10分間乾燥し記録シートを得た。

【0032】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、微小なクラックは認められなかった。例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生は認められなかった。

【0033】【例7（比較例）】基材として坪量 $157g/m^2$ の上質紙を用い、これに例3のアルミナゾル塗工液を例6と同様に塗工して記録シートを得た。

【0034】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、A4判のシート当たり5~20個の微小なクラックが認められた。例1と同様に記録特性を評価したところ、若干のビーディングの発生が認められた。

【0035】【例8（比較例）】例4で得た記録シートを、140℃のオープン中で5分間熱処理して、さらに乾燥した。この記録シートについて、例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生は認められなかった。

【0036】例8の結果を例4の記録シートと比較することにより、ケン化度が97%のポリビニルアルコールを用いた場合、120℃を超える温度で乾燥した場合は優れた吸水性のある多孔質層を形成できるが、80℃で10分間の乾燥では充分な吸水性のある多孔質層が得られないことがわかった。

【0037】【例9】基材として白色のポリ塩化ビニルフィルム（厚さ $100\mu m$ ）を用い、これに例1のアルミナゾル塗工液を乾燥時の塗工量が $20g/m^2$ になるようにバーコーターを用いて塗工し、80℃オープン中で10分間乾燥し記録シートを得た。

【0038】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、微小なクラックは認められなかった。例1と同様に記録特性を評価したところ、ビーディングの発生は認められなかった。

【0039】【例10（比較例）】基材として白色のポリ塩化ビニルフィルム（厚さ $100\mu m$ ）を用い、これに例4のアルミナゾル塗工液を乾燥時の塗工量が $20g/m^2$ になるようにバーコーターを用いて塗工し、140℃オープン中で5分間乾燥し記録シートを得た。

【0040】記録シートの塗工面を目視で観察したところ、微小なクラックは認められなかった。例1と同様に記録特性を評価したところ、例8の記録シートと同様にビーディングの発生は認められなかった。しかし、乾燥工程において基材が収縮し、記録シートの変形が起こっていた。

【0041】

【発明の効果】本発明のアルミナゾル塗工液は、経時的な安定性に優れ、塗工層の乾燥時における微小クラックの発生が抑制される。このアルミナゾル塗工液から得られる塗工層は、インク吸水性の優れた多孔質層である。

【0042】このアルミナゾル塗工液を基材に塗布して得られる記録シートは、インク吸水性が良好で、色素の定着性も良好である。この記録シートは、特にインジェットプリンタ用の記録媒体として好ましく使用できる。

【0043】本発明のアルミナゾル塗工液を用いることにより、120℃を超えるような温度で乾燥しない場合

にも、インク吸収性の優れた記録媒体を製造できる。
120℃以下における乾燥条件を保持した場合には、ポリエチレンまたはポリ塩化ビニルからなる基材上にも、

基材の悪影響を与えることなく、インク吸収性の優れた多孔質層を形成できる。

【公報種別】特許法第17条の2による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開2000-239578(P2000-239578A)

【公開日】平成12年9月5日(2000.9.5)

【出願番号】特願平11-43674

【国際特許分類第7版】

C09D 7/12

B41M 5/00

C09D129/04

10

【F1】

C09D 7/12 Z

B41M 5/00 B

C09D129/04

【手続補正書】

【提出日】平成16年5月14日(2004.5.14)

【手続補正1】

20

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】記録シート用アルミナゾル塗工液、記録シートおよび記録シートの製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

30

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ水和物および、該アルミナ水和物に対して5〜50重量%のケン化度89%以下のポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1〜50重量%含有した記録シート用アルミナゾル塗工液。

【請求項2】

基材上にアルミナ水和物を含有する多孔質層が形成された記録シートであって、該多孔質層中に、ケン化度89%以下のポリビニルアルコールをアルミナ水和物に対して5〜50重量%、ホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1〜50重量%含有した記録シート。

40

【請求項3】

基材が、ポリエチレンまたはポリ塩化ビニルからなるフィルムである請求項2記載の記録シート。

【請求項4】

請求項1記載の記録シート用アルミナゾル塗工液を、基材に塗工した後、120℃以下の温度にて乾燥する記録シートの製造方法。

【請求項5】

基材が、ポリエチレンまたはポリ塩化ビニルからなるフィルムである請求項4記載の記録シートの製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録シート用アルミナゾル塗工液（以下、アルミナゾル塗工液という）、記録シートおよび記録シートの製造方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、アルミナ水和物および、該アルミナ水和物に対して5～50重量%のケン化度89%以下のポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸およびホウ酸塩からなる群より選ばれる1種以上を該ポリビニルアルコールに対して H_3BO_3 換算で合計0.1～50重量%含有したアルミナゾル塗工液を提供する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

アルミナゾル塗工液中のケン化度89%以下のポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ水和物に対して該ポリビニルアルコールが5～50重量%になるようにする。該ポリビニルアルコールの使用量が5重量%に満たない場合は、アルミナ水和物を含む多孔質層の機械的強度が不十分となるおそれがあるので好ましくない。逆に該ポリビニルアルコールの使用量が50重量%を超える場合は、アルミナ水和物を含む多孔質層のインク吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。